

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-150356

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl. C23C 14/58
B29D 11/00
C23C 14/02
// G02B 1/11

(21)Application number : 05-318943

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 25.11.1993

(72)Inventor : ISHIKURA ATSUMICHI
OTANI MINORU
FUJIMURA HIDEHIKO
SAWAMURA MITSU HARU

(54) PRODUCTION OF OPTICAL THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a porous optical thin film without using any liquid.

CONSTITUTION: A mixture film consisting of SiO₂ and MgF₂ is formed on the surface of a synthetic quartz substrate by using the vacuum deposition. Thereafter the SiO₂ is removed from the mixture film by using the gas plasma etching employing a CF₄ gas plasma to produce a porous MgF₂ film. The porous film thus produced has a sharply reduced refractive index of 1.28 as compared with that of the non-porous MgF₂ film and also a remarkably improved laser beam durability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-150356

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/58	Z	8520-4K		
B 2 9 D 11/00		2126-4F		
C 2 3 C 14/02		8520-4K		
// G 0 2 B 1/11		7724-2K	G 0 2 B 1/ 10	A
			審査請求 未請求 請求項の数 3	F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-318943

(22) 出願日 平成5年(1993)11月25日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 石倉 淳理

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 大谷 実

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 藤村 秀彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阪本 善朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 液体を使わずに多孔質の光学薄膜を製造する。

【構成】 合成石英基板の表面にSiO₂とMgF₂の混合膜を真空蒸着によって成膜したうえで、CF₄のガスプラズマを用いたガスプラズマエッチングによってSiO₂を除去し、MgF₂の多孔質膜を製造した。製造された多孔質膜の屈折率は1.28であり、多孔質でないMgF₂膜に比べて大きく低下しており、またレーザー耐力も大幅に向上した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の表面に複数の物質からなる混合膜を成膜する工程と、成膜された混合膜にガスを接触させ、その化学反応によって前記複数の物質のうちの少くとも1つを除去する工程を有することを特徴とする光学薄膜の製造方法。

【請求項2】 ガスの少くとも一部分がガスプラズマであることを特徴とする請求項1記載の光学薄膜の製造方法。

【請求項3】 複数の物質のうち1つがSiO₂であり、残りの物質のうちの少くとも1つがSiO₂を除いた酸化物または弗化物であり、ガスがCF₄、C₂F₆、C₃F₈、およびC₄F₈のうちの1つまたはこれらのうちの複数を組合わせたものであることを特徴とする請求項1または2記載の光学薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種基板や各種光学素子に反射防止膜、反射増加膜あるいは偏光膜等の光学薄膜を成膜するための光学薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】各種基板や各種光学素子に設けられる反射防止膜、反射増加膜、偏光膜等の光学薄膜は、その膜質を多孔質にすることによってレーザ耐力が増しかつ屈折率が低くなり単層膜でも充分な反射防止特性を得ることができることが知られている。さらに、膜厚の方向に多孔質を変化させることによって屈折率に勾配を設ければ、赤外域から紫外域にわたる広範囲の波長領域で反射率を下げる事が可能であり、レーザ光用以外の光学薄膜としても広く用いることができる。

【0003】このような多孔質膜の製造方法としては、二源蒸着法によるもの（特開昭61-17072号公報参照）や、弗酸溶液やひ素酸溶液等を用いた化学的方法（特開昭63-107842号公報参照）が開発されており、また、ゾルーゲル法、リーチング法、相分離法等も公知である。特に二源蒸着法は、2種類以上の物質を同時に基板に蒸着して混合膜を成膜し、水溶液によって一方の物質を除去することによって残りの物質からなる多孔質膜を得るものであり、使用する水溶液に対して一方の物質の溶解性が高く他方の物質の溶解性が低くなければならないという制約がある反面、混合膜内の2つの物質の体積比によって多孔質膜の多孔質度を定めることができるため、所望の屈折率や反射率を得やすいという利点があり、最も多用されている方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の技術によれば、いずれの成膜方法も光学薄膜の材料に大きな制約があり、また、水溶液やエッチング溶液を用いるために製造工程や製造装置が複雑であったり、ある

いは屈折率や反射率を十分に低下させることができないなどの問題があった。

【0005】加えて、二源蒸着法は、以下のような未解決の課題がある。

【0006】（1）屈折率を高精度で制御することが困難であり、特に膜厚方向に屈折率が変化する光学薄膜を得るのが難しい。例えば、SiO₂とNaFからなる混合膜を成膜したうえでNaFを水溶液によって除去してSiO₂の多孔質膜を製造する場合に、まず、SiO₂とNaFの混合比を膜厚方向に高精度で制御するのが難しいうえにNaFの比率が大きいと水溶液で処理するときにSiO₂まで一緒に剥れてしまう傾向があり、逆に、NaFの比率が小さいとSiO₂に取込まれて水溶液に溶解し難い。

【0007】（2）一方の物質（不要物質）を水溶液に溶解させるときの水溶液の条件や処理方法によって多孔質膜の光学特性が変化するおそれがあり、また、不要物質を水溶液によって除去した後の乾燥工程において多孔質膜内の空隙に水溶液が残ったままであると残った水溶液中の不要物質によって多孔質膜の吸収が大きくなるおそれがあるため、乾燥工程にも細心の注意を必要とする。

【0008】また、化学的方法も以下のような問題がある。

【0009】（1）限られた種類の基板しか使えない。

【0010】（2）エッチング溶液がひ素酸、硫酸、弗酸等であり、これらは人体に対する危険性が高い。

【0011】（3）エッチング溶液の濃度、温度、攪はん方法等によって多孔質膜の多孔質度が変化するためエッチング溶液の管理が難しい。

【0012】本発明は上記従来の技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであり、膜質を多孔質にするための工程や装置が簡単であり、所望の低い屈折率を高精度で実現できるとともにレーザ耐力にもすぐれた光学薄膜を製造できる光学薄膜の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の光学薄膜の製造方法は、基板の表面に複数の物質からなる混合膜を成膜する工程と、成膜された混合膜にガスを接触させ、その化学反応によって前記複数の物質のうちの少くとも1つを除去する工程を有することを特徴とする。

【0014】ガスの少くとも一部分がガスプラズマであるとよい。

【0015】

【作用】上記方法によれば、成膜された混合膜にガスを接触させてその化学反応によって混合膜の不要物質を除去することで多孔質の光学薄膜を製造するものであるため、水溶液やエッチング液等の液体によって不要物質を

除去する場合に比べて光学薄膜の材料やこれと不要物質の組合せ等に対する制約が少いうえに液体処理や乾燥等のために光学薄膜の製造工程やその装置が複雑化することなく、また、混合膜を成膜する成膜室内で引き続き不要物質の除去を行うことができるため、製造時間を大幅に短縮できる。さらに、液体を用いる場合に比べて多孔質の光学薄膜内に残留する不要物質の量が少く、これによる吸収が小さいためレーザ耐力も向上し、また、前述のように、液体を用いる場合に比べて光学薄膜の材料と不要物質の組合せに対する制約が少いために多孔質の制御も容易であり、従って、所望の屈折率を得ることや膜厚方向に屈折率の変化する光学薄膜を製造することが極めて容易である。

【0016】ガスの少くとも一部分がガスプラズマであれば、より速やかに不要物質を除去できるため、より一層大幅に製造時間を短縮できる。

【0017】

【実施例】本発明の実施例を説明する。

【0018】（第1実施例）合成石英製の基板の表面に複数の物質からなる混合膜である SiO_2 と MgF_2 の混合膜を成膜したうえで、ガスである CF_4 のガスプラズマを用いたガスプラズマエッチングを行って SiO_2 を除去し、光学薄膜である MgF_2 の多孔質膜を製造した。混合膜の成膜においては、それぞれ SiO_2 の蒸発源と MgF_2 の蒸発源を電子銃加熱と抵抗加熱によって蒸発させ、各蒸発源ごとに設けられた光学モニタと水晶モニタを用いて膜厚と成膜速度を制御した。成膜条件は、 SiO_2 の成膜速度が 3 \AA/s 、 MgF_2 の成膜速度が 7 \AA/s 、 SiO_2 の膜厚と MgF_2 の膜厚はともに 500 nm ($\lambda/4$)、基板温度は 300°C であり、ガスプラズマエッチングにおける CF_4 のガス圧は 10 Pa 、RF電源パワーは 500 W であった。

【0019】製造された MgF_2 の多孔質膜の反射率の分光特性は図1に示すとおりであり、これから求めた屈折率は 1.28 であった。また、Nd-YAGレーザの3倍高調波 (355 nm) でビーム径約 $160 \mu\text{m}$ 、パルス幅 300 psec のものを用いてレーザ耐力を調べたところ、 $17 \pm 1.2 \text{ J/cm}^2$ であった。従来の MgF_2 の単層膜のレーザ耐力はほぼ $8 \sim 11 \text{ J/cm}^2$ 、屈折率は 1.38 であるから、これらに比べてレーザ耐力が大幅に向上しており、また、屈折率も大きく低下していることが解る。

【0020】（一部変更例）第1実施例と同様の方法で屈折率の異なる MgF_2 の多孔質膜を成膜した。 SiO_2 と MgF_2 の混合膜を成膜する工程は、 SiO_2 の成膜速度を 4 \AA/s 、 MgF_2 の成膜速度を 6 \AA/s とした以外はすべて第1実施例と同様であり、また、 SiO_2 を除去するガスプラズマエッチング工程も同様の条件で行った。

【0021】得られた MgF_2 の多孔質膜の反射率の分

光特性は図2に示すとおりであり、これから算出された屈折率は 1.22 であった。このように屈折率が第1実施例の多孔質膜より低いのは、ガスプラズマエッチング前の混合膜の SiO_2 の比率が低く、従って、多孔質膜の多孔質度が高いために推定される。

【0022】本実施例によれば、混合膜を構成する物質のうちの1つ（不要物質）をガスプラズマエッチングによって除去するものであるため、水溶液やエッチング液等の液体によって不要物質を除去する方法に比べて、薄膜材料やこれと不要物質の組合せ等に対する制約が少いうえに、液体処理や乾燥等のために光学薄膜の製造工程やその装置が複雑化するおそれがない。また混合膜を成膜後にそのまま成膜室内で不要物質の除去を行うこともできるために光学薄膜の製造装置の簡略化と製造時間の大幅な短縮を実現できる。さらに、液体によって不要物質を処理した場合にくらべて光学薄膜のレーザ耐力を大幅に向上させることができる。これは、多孔質膜に残留する不要物質が少いために推察される。

【0023】また、実験によれば、 MgF_2 、 LiF 、 NaF 、 AlF_3 等の弗化物や Al_2O_3 等の酸化物の薄膜材料を SiO_2 と組合せた混合膜を成膜し、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_8 等のエッチングガスとするガスプラズマエッチングで SiO_2 を除去することによって多孔質膜を製造すれば、前記薄膜材料で無孔質の一般的な光学薄膜を成膜した場合に比べてはるかに低くかつ正確な値の屈折率を有する光学薄膜が得られることが判明した。

【0024】（第2実施例） Al_2O_3 を多孔質膜にすることで、従来の使用頻度の高い各種薄膜材料では得られない値の屈折率を実現した。まず、 LaSF 製の基板の表面に物質である SiO_2 と Al_2O_3 の混合膜を成膜し、 CF_4 のガスプラズマを用いたガスプラズマエッチングを行って SiO_2 を除去した。混合膜の成膜においては、 SiO_2 と Al_2O_3 の蒸発源をともに電子銃加熱によって蒸発させ、各蒸発源ごとに設けられた光学モニタと水晶モニタを用いて膜厚と成膜速度を制御した。成膜条件は、 SiO_2 の成膜速度が約 2 \AA/s 、 Al_2O_3 の成膜速度が約 8 \AA/s 、膜厚は 500 nm ($\lambda/4$)、基板温度は 300°C であり、ガスプラズマエッチングにおける CF_4 のガス圧は 10 Pa 、RF電源パワーは 500 W であった。

【0025】得られた Al_2O_3 の光学薄膜である多孔質膜の反射率の分光特性は図3に示すとおりであり、これから算出した屈折率は 1.525 であった。これは、 Al_2O_3 の屈折率と SiO_2 の屈折率の中間であり、従来の使用頻度の高い各種薄膜材料では得られない値である。また、多孔質膜の屈折率は混合膜の混合比を制御することで所望の値に正確に制御できることが判明した。従って、膜厚方向に屈折率の変化する光学薄膜を成膜するのも極めて容易である。

【0026】その他の点は第1実施例と同様であるので説明は省略する。

【0027】

【発明の効果】本発明は上述のとおり構成されているので、以下に記載するような効果を奏する。

【0028】膜質を多孔質にすることが容易であり、所望の低い屈折率を高精度で実現できるとともにレーザ耐力にもすぐれた光学薄膜を製造できる。 *

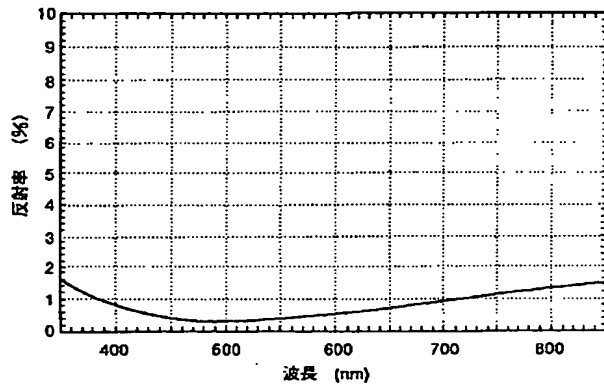
*【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施例による光学薄膜の反射率の分光特性を示すグラフである。

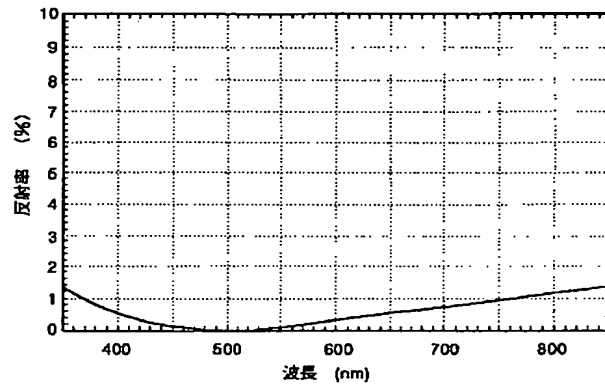
【図2】第1実施例の一部変更例による光学薄膜の反射率の分光特性を示すグラフである。

【図3】第2実施例による光学薄膜の反射率の分光特性を示すグラフである。

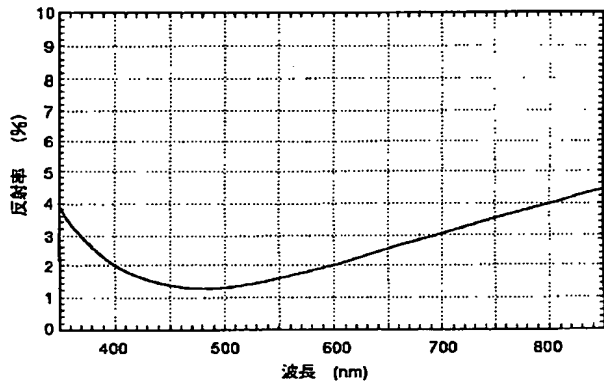
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 沢村 光治
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内